



PCT/CH 2004/000377

SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
CONFÉDÉRATION SUISSE
CONFEDERAZIONE SVIZZERA

REC'D 28 JUN 2004

WIPO

PCT

Bescheinigung

Die beiliegenden Akten stimmen mit den ursprünglichen technischen Unterlagen des auf der nächsten Seite bezeichneten Patentgesuches für die Schweiz und Liechtenstein überein. Die Schweiz und das Fürstentum Liechtenstein bilden ein einheitliches Schutzgebiet. Der Schutz kann deshalb nur für beide Länder gemeinsam beantragt werden.

Attestation

Les documents ci-joints sont conformes aux pièces techniques originales de la demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein spécifiée à la page suivante. La Suisse et la Principauté de Liechtenstein constituent un territoire unitaire de protection. La protection ne peut donc être revendiquée que pour l'ensemble des deux Etats.

Attestazione

I documenti allegati sono conformi agli atti tecnici originali della domanda di brevetto per la Svizzera e il Liechtenstein specificata nella pagina seguente. La Svizzera e il Principato di Liechtenstein formano un unico territorio di protezione. La protezione può dunque essere rivendicata solamente per l'insieme dei due Stati.

BEST AVAILABLE COPY

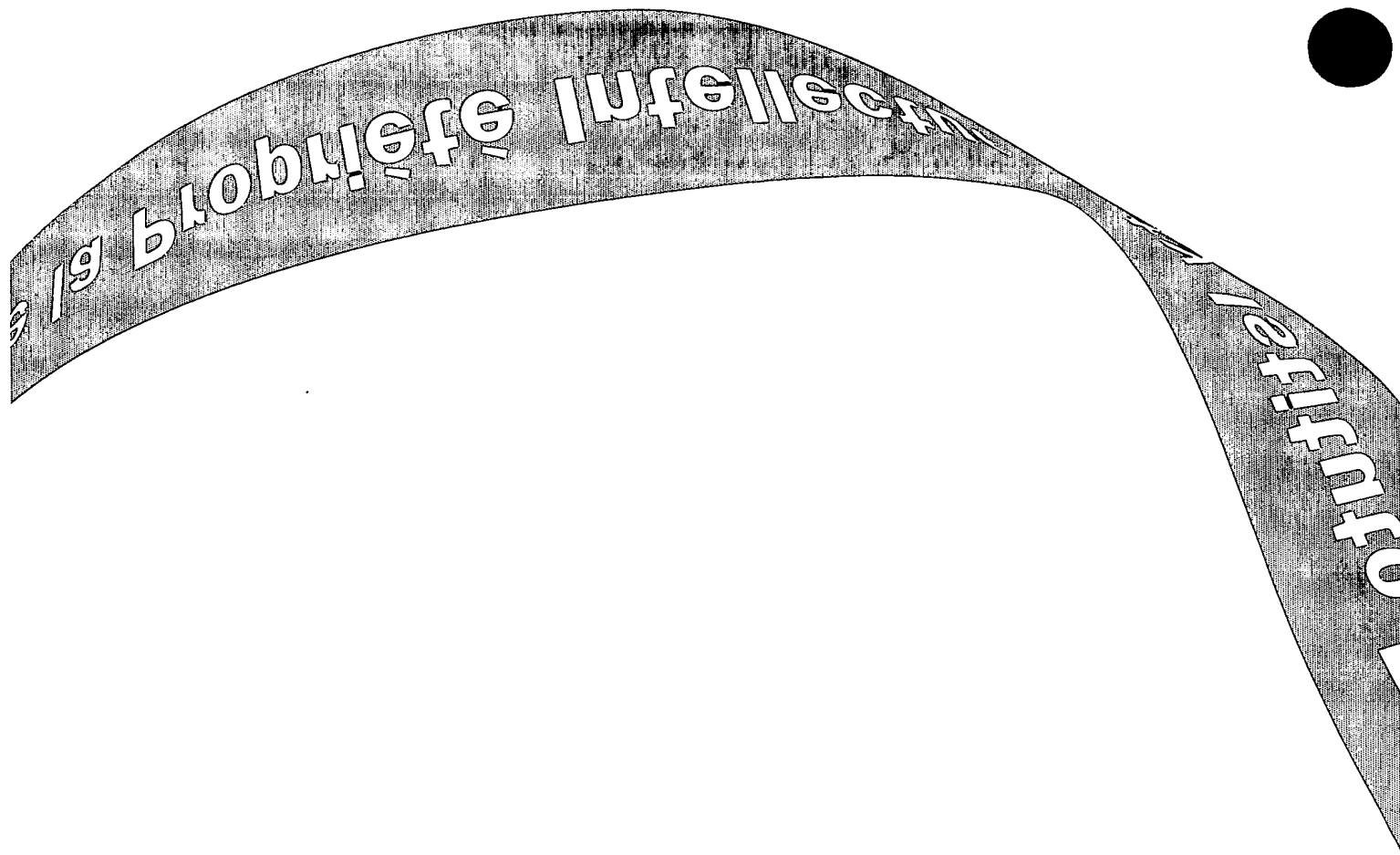
Bern, 21 Juni 2004

**PRIORITY
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Eidgenössisches Institut für Geistiges Eigentum
Institut Fédéral de la Propriété Intellectuelle
Istituto Federale della Proprietà Intellettuale

Patentverfahren
Administration des brevets
Amministrazione dei brevetti

H. Jenni
Heinz Jenni



Hinterlegungsbescheinigung zum Patentgesuch Nr. 01500/03 (Art. 46 Abs. 5 PatV)

Das Eidgenössische Institut für Geistiges Eigentum bescheinigt den Eingang des unten näher bezeichneten schweizerischen Patentgesuches.

Titel:
Schüttgut für die Wasserreinigung.

Patentbewerber:
Misapor AG
Löserstrasse
7302 Landquart

Vertreter:
Riederer Hasler & Partner Patentanwälte AG
Elestastrasse 8
7310 Bad Ragaz

Anmeldedatum: 02.09.2003

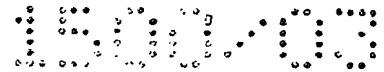
Voraussichtliche Klassen: C02F, C03B, C03C, C04B

Schüttgut für die Wasserreinigung

Die Erfindung betrifft ein Schüttgut für die Wasserreinigung. Das Schüttgut für die
5 Wasserreinigung enthält ein Granulat eines Schaumglases oder besteht aus einem
Granulat eines Schaumglases.

Schaumglas, welches hergestellt ist aus einem Pulvergemisch enthaltend Glasmehl und
ein unter Hitzeeinwirkung gasbildendes Schäumungsmittel in Pulverform ist
10 geschlossenporig. Ein solches Schaumglas ist beispielsweise bekannt aus der EP-A-0 292
424 (Misag AG). Solche Prozesse zur Herstellung von Schaumglasbrocken haben sich
bewährt und sind grossindustriell beherrschbar. Es lassen sich damit Recyclinggläser
praktisch beliebiger Herkunft zu einem hochwertigen Produkt verarbeiten. Die
Schaumglasbrocken werden erreicht durch Schäumen einer schmelzenden Pulverschicht
15 und Brechen der so gebildeten Schaumglasschicht. Der Bruch der Schaumglasschicht
erfolgt spontan beim Auskühlen. Die sich spontan bildende Korngrösse ist etwa der
Schichtdicke entsprechend.

Derartige Schaumglasbrocken haben ein Schüttgewicht von etwa 250 kg/m³, wobei
20 schwereres und leichteres Schaumglas ebenso herstellbar ist. Schaumglasbrocken mit
geschlossenen Poren schwimmen im Wasser auf. Da Schaumglas geschlossenporig und
wasserdicht ist, werden die Poren nicht mit Wasser gefüllt, so dass der Auftrieb im Laufe
der Zeit nicht nachlässt. Das Schaumglas hat eine hohe Druckfestigkeit von
durchschnittlich 6 N/mm². Die Druckfestigkeit ist ebenfalls wählbar zwischen ca. 1
25 N/mm² und ca. 10 N/mm². Die Porengrösse, die Porendichte und die Wandungsstärke
sind mit der Zusammensetzung der Pulvermischung regelbar. Je feiner z.B. das
Schäumungsmittel pulverisiert ist, desto kleiner ist die Porengrösse. Ein solches
Schaumglas wird eingesetzt in der Baubranche als Perimeterisolation, als Sickerschicht,



als leichtgewichtige Schüttung auf Untergrund mit niedriger Belastbarkeit, und als Leichtzuschlagstoff für einen ausgesprochen leistungsfähigen Leichtbeton gemäss der EP-A-1 183 218 (Misapor AG).

- 5 Die Technologie der Abwasserreinigung mittels metallischem Eisen ist weitgehend bekannt und lässt sich je nach Art und Weise des Kontaktes zwischen dem Eisen und dem Abwasser in vier Gruppen einteilen:

Gruppe 1: Verfahren bei denen pulverförmiges Eisen in das Abwasser eingerührt wird.

- 10 Solche Verfahren sind beschrieben in der JP-A-01307497 für die Phosphor-Entfernung, in der US-A-5,575,919 für die Arsenfixierung durch Eisen und Schwefelpulver, und in der US-A-5,906,749 für die Kupferentfernung aus saurem Abwasser. Nachteilig ist bei diesen Verfahren insbesondere, dass anschliessend eine Sedimentation erforderlich ist, in der der entstandene schadstoffhaltige Eisenschlamm abgetrennt werden muss.

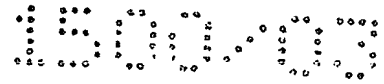
15

Gruppe 2: Verfahren bei denen Eisenpulver als Schüttung vorgelegt wird, die vom

Abwasser durchströmt wird. Solche Verfahren sind beschrieben in der JP-A-08257570 für die Entfernung von Schwermetallen und Organochlorverbindungen, und als eine

bevorzugte Ausführungsform mit einem Gemisch aus Eisenspänen und Sand in der US-

- 20 A-6,387,276. Bei diesen Verfahren besteht ein Optimierungskonflikt. Einerseits sollte das Eisen möglichst feinkörnig sein, um eine hohe spezifische Oberfläche anzubieten, andererseits muss das Eisenpulver grobkörnig genug sein, damit die Schicht hinreichend gut perkolierbar bleibt. Nachteilig ist auch, dass durch Rostbildung die feineren Poren der Schüttung "zuwachsen". Bei Verfahren, welche mit inerten Zuschlägen zur "Verdünnung"
- 25 der Eisenschüttung arbeiten, muss mit Entmischungserscheinungen beim Befüllen und Betrieb der Reaktoren gerechnet werden.

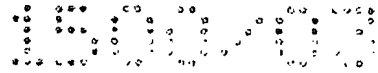


Gruppe 3: Verfahren, in denen das Eisenpulver bewegt wird. Ein solches Verfahren wird in der US-A-5133873 beschrieben (fluidisierte Wirbelschicht). Ein anderes Verfahren, bei dem das Eisengranulat durch Vibration oder durch Rühren bewegt wird, ist in der WO0110786 beschrieben. Durch diese Verfahren kann zwar die Ausbildung von sinterähnlichen Zusammenballungen der Partikel durch Rost vermieden werden, jedoch ist die Verfahrenstechnik aufwändig. Anschliessend muss in jedem Fall (wie in Gruppe 1) eine Sedimentation des aus der Wirbelschicht ausgetragenen Schlammes erfolgen.

Gruppe 4: Verfahren, bei denen feinstkörniges Eisen auf einem Trägermaterial verankert ist. Aus der US-B-6,242,663 ist die Abwasserbehandlung mit ultra-feinkörnigen Eisenpartikeln (Durchmesser 5-50nm), die auf Silica Gel verankert sind, bekannt.

In der EP-A-0 436 124 ist ein Filterkörper mit feinkörnigen Eisenpartikeln offengelegt, die auf einem mineralischen Trägermaterial verankert sind. Das Trägermaterial enthält neben dem Eisenpulver und Zuschlagstoffen ein Bindemittel (z.B. Zement) und ist aufgeschäumt, um eine grosse spezifische Oberfläche bereitzustellen. Das Gefüge ist im wesentlichen offenporig. Nachteilig ist bei diesem Filtermaterial der Umstand, dass das Bindemittel im allgemeinen stark alkalisch ist, was eine Verwendung im Trinkwasserbereich ausschliesst. Weiterhin problematisch ist der Umstand, dass die mechanische Festigkeit des Granulates gering ist, jedenfalls dann, wenn ein hoher Porenanteil vorliegt. Weiterhin sind Filtrationskörper mit mineralischen Bindemitteln nicht langzeitbeständig, da diese Bindemittel nicht völlig wasserunlöslich sind. Insbesondere durch Säuren werden praktisch alle bekannten mineralischen Bindemittel stark angegriffen.

Aus der DE-A-195 31 801 und aus der DE-A-197 34 791 sind Verfahren bekannt, mit welchen ein offenporiges Blähglasgranulat herstellbar ist. Den Verfahren ist gemeinsam, dass ein zur Hauptsache Glasmehl enthaltendes Pulvergemisch benetzt und zu einem



Granulat einer Korngrösse von 0,8 bis 4 bzw. 1 bis 4 mm granuliert wird. Das Granulat wird danach gesintert.

Als Porenbildner können verschiedene Zusätze verwendet werden. Angeführt sind z.B.

- 5 ausschmelzbare Wachskügelchen, auswaschbare Salze oder gasbildende Blähmittel.

Nachteilig an solchen vorgeformten und dann gesinterten Granulatkörnern ist deren niedrige Druckfestigkeit, deren kugelige Form und das aufwändige

Herstellungsverfahren. Die niedrige Druckfestigkeit bedingt eine relativ geringe

- 10 Schichtdicke des Granulats in einem Filter und verunmöglicht damit den Einsatz des Granulats in Sandfilteranlagen bestehender Kläranlagen. Die kugelige Form bedingt, dass das die Granulatkörner umfliessende Wasser eine relativ glatte und daher kleine Oberfläche benetzt. Die Poren im Bereich von 150nm bis 40 µm mittlerem

Porendurchmesser werden kaum vom Wasser durchflossen. Eine Reinigungswirkung

- 15 kann daher nur bei einem kleinen Anteil des das Granulat durchfliessenden Wassers in der direkten Berührung der Porenoberfläche mit dem zu reinigenden Wasser erfolgen. Derartiges Granulat besitzt nicht die Fähigkeit, im Wasser gelöste Stoffe zu binden. Es beherbergt gegebenenfalls Mikroorganismen, welche diese Stoffe abbauen.

Mikroorganismen sind jedoch nicht in der Lage, z.B. Schwermetalle abzubauen.

20

Die DE-A-198 17 268 nimmt Bezug auf beide vorgenannten Schriften und beschreibt ein

Verfahren zur katalytischen und biologischen Abwasserreinigung sowie ein Granulat zur

Durchführung des Verfahrens. Es wird ein Granulat mit Poren mit einem mittleren

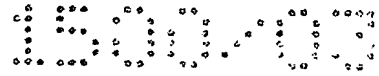
Durchmesser von 42 µm angewendet. Die Wandungen der Makroporen werden durch

- 25 Tauchen des Granulats in eine Eisensalzlösung und anschliessendes Tempern mit Fe_2O_3

beschichtet. Dieses Eisenoxid macht etwa 5 Masse-% des Granulates aus. Dieses Granulat

wird für eine katalytische und biologische Abwasserreinigung eingesetzt. Die

biologischen und die katalytischen Vorgänge werden in den Poren des offenporigen



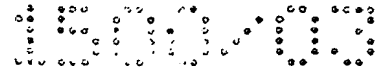
Körpers gleichzeitig durchgeführt. Dieser offenporige Körper besteht aus einem Blähglas-Granulat (z.B. ein Granulat gemäss der DE-A-195 31 801 oder der DE-A-197 34 791), aus Zeolith oder Keramik, wobei beansprucht wird, dass die katalytisch wirksamen Substanzen (z.B. Eisen) in das Granulatmaterial eingelagert oder auf die Porenoberfläche aufgebracht sind. Die Beschreibung gibt keinen Hinweis, wie die Substanzen anders in das Grundmaterial eingelagert werden können, als durch das beschriebene Aufbringen auf die Porenwandung.

Mit solchem Granulat werden unter Zugabe von H_2O_2 schwer abbaubare Schadstoffe anoxidiert, wobei die Reaktionsprodukte dieser Oxidation in unmittelbarer räumlicher Nähe durch die Mikroorganismen abgebaut werden können. Als Schadstoffe, die mit diesem Verfahren gut abgebaut werden können, werden p-Chlorphenol und organische Substanzen angegeben. Der Abbau der organischen Substanzen ist anhand des organisch gebundenen Gesamtkohlenstoffes angegeben.

15

Es ist Aufgabe der Erfindung ein Schüttgut für die Wasserreinigung bereitzustellen, welches unter Anderem anstelle des Sandes in Sandfiltern in Kläranlagen eingesetzt werden kann. Das Schüttgut für die Wasserreinigung soll im Wasser befindliche Feststoffe herausfiltern und im Wasser gelöste Schadstoffe, z.B. Phosphate und Schwermetalle, binden können. Das Schüttgut für die Wasserreinigung soll grossindustriell zu einem wirtschaftlichen Preis und vorzugsweise z.T. aus rezyklierten Abfallstoffen hergestellt werden können.

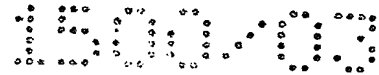
Diese Aufgabe wird erfindungsgemäss durch die Merkmale des Anspruchs 1 gelöst. Das erfindungsgemässe Schüttgut für die Wasserreinigung besteht aus einem gebrochenen Granulat eines Schaumglases mit einer als Korn in der Glasmatrix eingebetteten Aktivsubstanz oder weist ein solches Granulat auf. Die Aktivsubstanz ist ein solcher Stoff,



der mit ausgewählten, im Wasser enthaltenen Schadstoffen in Wechselwirkung tritt. Diese Wechselwirkung ist im Allgemeinen eine Adsorption oder eine chemische Reaktion.

Es überrascht, dass auch geschlossenporiges Schaumglas eine ideale Trägersubstanz für
5 Aktivsubstanzen ist. Entgegen den Erwartungen bildet geschlossenporiges Schaumglas
auch ein ideales Ausgangsprodukt, zur Herstellung eines Schüttguts für die
Wasserreinigung. Das Schaumglasgranulat wird hergestellt durch Brechen einer
Schaumglasschicht oder von bereits gebrochenen Schaumglasbrocken des offenporigen
oder geschlossenporigen Schaumglases. Die Körnung kann daher durch Brechen nach
10 Wunsch verfeinert werden. In diesem gebrochenen Granulat ist die Aktivsubstanz
gleichmässig verteilt. Das spezifische Gewicht des Granulats kann durch gezielte
Steuerung des Produktionsprozesses eingestellt werden. Geschlossenporiges Schaumglas
kann mit sehr feinen Porenwandungen und mit dennoch einer hohen Druckfestigkeit in
einer gleichbleibenden Qualität grossindustriell hergestellt werden. Die Oberflächen
15 solcher gebrochener Granulatkörner bestehen aus den konkaven Porenoberflächen der
aufgebrochenen Poren. Die wirksame Oberfläche solcher Granulatkörner ist daher sehr
gross. In den Wandungen, bzw. den Porenoberflächen eingelagerte Aktivsubstanzen sind
in diesen konkaven Vertiefungen vor Abreibung geschützt. Der Austausch zwischen der
wirksamen Granulatoberfläche und dem zu reinigenden Wasser ist bei gleichem
20 Filtervolumen und gleicher Korngrösse sehr gross im Vergleich zu kugeligem, vor dem
Sintern granuliertem Granulat. Die wirksamen Oberflächen des Granulates sind gross
und für Wasser leicht erreichbar.

Ein geschlossenporiges Schaumglas wird vorteilhaft durch Erhitzen einer trockenen
25 Pulvermischung hergestellt, welche wenigstens Glasmehl, die gekörnte Aktivsubstanz
und ein unter Hitzeeinwirkung gasbildendes Schäumungsmittel enthält. Daher wird die
Aktivsubstanz als Korn in die Porenwandung eingelagert. Die Aktivsubstanz ist damit in



die Glasmatrix eingebunden und mechanisch im Granulat Korn gehalten. Als Glasmehl kann solches aus rezyklierten Glasabfällen verwendet werden.

Eine Entmischung des Schüttguts für die Wasserreinigung und der Aktivsubstanz ist nicht möglich. Dank der grossen Porenoberflächen der aufgebrochenen Poren, in deren Wandungen die Aktivsubstanz eingebunden ist, können die Porenräume auch bei Bildung von Ablagerungen auf dem und um das aktive Korn nicht zuwachsen. Dank der Einbindung der Aktivsubstanz in ein Granulat einer erheblich grösseren Korngrösse als die Korngrösse der Aktivsubstanz, ist auch einer Schlamm Bildung vorgebeugt.

Dieses Granulat kann in weit gefächerten Varianten hergestellt werden. Durch Wahl der Art und Anzahl von Aktivsubstanzen, der Korngrösse, der Porengrösse und des spezifischen Gewichts ergeben sich eine breite Palette von Verwendungsmöglichkeiten.

Als Aktivsubstanz kommen in erster Linie in Frage: Eisenpulver, aber auch andere Metalle, und/oder weitere in der Abwasserreinigung gebräuchliche Substanzen, wie Aktivkohle und Zeolithe.

Metallisches Eisen ist eine Aktivsubstanz zur Bindung von Schwermetallen. Aber auch andere Schadstoffe, die im Wasser gelöst sind, lassen sich durch den Kontakt mit dem Eisen abscheiden oder zerstören. Folgende Reaktionsmechanismen kommen dabei zum Einsatz:

Zerstörung von Schadstoffen durch Reduktion (z.B. chlorierte Kohlenwasserstoffe, Nitrat und Chromat)

elektrochemische Abscheidung von Schadstoffen durch Zementation (z.B. Kupfer, Quecksilber)

chemische Fällung (z.B. Phosphor)

Adsorption an Fe-Oxiden oder Fe-hydroxiden (Zink und Kadmium)

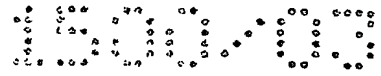
Bei einigen Schadstoffen (z.B. Arsen, Antimon) spielen mehrere dieser Mechanismen zusammen.

Es wird davon ausgegangen, dass Schwermetalle, die dank dem Eisen an das Granulat gebunden werden, längerfristig in die Glasmatrix hineindiffundieren. Da Glas amorph ist, ist zumindest langfristig eine Verlagerung der oberflächlich adsorbierten Schwermetalle tief in die Matrix herein zu vermuten. Dies aufgrund der unterschiedlichen Konzentrationsgradienten im Innern und an der Oberfläche des Schaumglases. Da die Diffusion in die Richtung der geringsten Konzentration geht, diffundiert beispielsweise das auf der Fe-dotierten Schaumglasoberfläche sitzende Kupfer und Zink in das Innere des Glases. Dort liegt "unverbrauchtes" metallisches Eisen vor und ist die Konzentration von Kupfer und Zink am niedrigsten. Umgekehrt kann durch Festkörperdiffusion Eisen aus der Glasmatrix an die Oberfläche nachgeliefert werden.

Auch Aktivkohle ist dank ihrer reaktiven und feinstporigen Oberfläche eine bekannte Aktivsubstanz zum Binden einer grossen Vielfalt von Schadstoffen und vermag zudem Mikroben zu binden.

Vorteilhaft schäumt das Schäumungsmittel unter reduzierenden Bedingungen auf. Die z.B. durch SiC bereitgestellten reduzierenden Bedingungen begünstigen die Integration von Aktivkohle in der Glasmatrix.

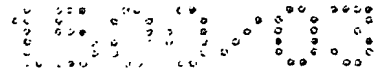
Ausgewählte Zeolithe eignen sich vorzüglich für die Verwendung als Aktivsubstanz, welche in Schaumglas eingebettet wird. Diese Zeolithe werden nämlich erst durch hohe Temperaturen aktiviert, wie sie bei der Schaumglasherstellung erforderlich sind. Beim Schäumen des Schaumglases werden diese daher gleichzeitig aktiviert.



Geschlossenporiges Schaumglas hat in der Regel ein Hauptvolumen an relativ grossen Poren, welche auch Makroporen genannt werden. Die Wandungen zwischen diesen Makroporen sind ebenfalls mit kleineren Poren durchsetzt, welche auch Mikroporen genannt werden. Das Schaumglasgranulat des Schüttguts weist vorteilhaft eine grösste Porengrösse des Schaumglases auf, welche wenigstens der Korngrösse des Schaumglas-Granulates entspricht. Dies wirkt sich darin aus, dass praktisch alle Makroporen aufgebrochen sind, und damit eine möglichst grosse Oberfläche des Granulats wirksam sein kann. Wenn praktisch alle Makroporen aufgebrochen sind, so liegen auch praktisch alle Körner der Aktivsubstanz an der wirksamen Oberfläche des Granulats und können mit dem zu reinigenden Wasser in Kontakt gelangen. Eine bevorzugte Korngrösse des Granulats liegt zwischen 1 und 6 mm, vorteilhaft zwischen 2 und 5 mm, besonders bevorzugt zwischen 3 und 4 mm.

Die durch solch weitgehenden Bruch erhaltenen Granulatkörner besitzen eine Oberfläche aus Teilbereichen der Porenoberflächen einer Anzahl (z.B. 4 bis 8) Makroporen. In einer Schüttung greifen die Granulatkörner mit vorspringenden Wandungsstücken in die konkaven Vertiefungen eines benachbarten Granulatkorns hinein. Dies bewirkt eine gute Mikro-Verwirbelung von durch die Packung hindurchströmendem Wasser. Das Wasser steht daher in intensivem Austausch mit den sehr grossen Oberflächen der aufgebrochenen Poren.

Das Schaumglasgranulat für das Schüttgut kann vorteilhaft einen wasserlöslichen Zuschlagstoff in Form von im Schaumglas eingebetteten Körnern aufweisen. Solche wasserlösliche Zuschlagstoffe sind beispielsweise gebildet durch eine Halogenverbindung, ein Oxid, Hydroxid, Sulfat, Carbonat oder ein Phosphat von Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium oder Eisen.

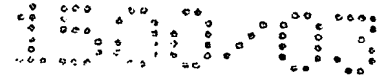


Der Zuschlag eines wasserlöslichen Kornes erlaubt, das Granulat in eine Korngrösse zu brechen, welche einen grösseren Durchmesser als der Durchmesser der Makroporen aufweist, ohne dass dadurch die Porenoberflächen der nicht aufgebrochenen Poren ihrer Wirksamkeit beraubt würden. Die wasserlöslichen Zuschlagstoffe lösen sich nämlich während des Gebrauchs des Schüttguts auf. Dadurch werden nach und nach zusätzliche Porenoberflächen von Makroporen und Mikroporen wirksam. Es liegen daher bei einem solchen Schüttgut für die Wasserreinigung immer wieder neu unverbrauchte Aktivsubstanzen vor. Die Zuschlagstoffe können bei geschickter Auswahl ihrerseits positiv auf das Abwasser einwirken, z.B. durch pH-Pufferung, durch kontinuierliche Freisetzung von Flockungs- oder Oxidationsmitteln, Nährstoffen und dergleichen.

Zweckmässigerweise ist ein solches Schaumglas hergestellt aus einer Mischung wenigstens enthaltend Glasmehl, die gekörnte Aktivsubstanz, ein unter Hitzeeinwirkung gasbildendes Schäumungsmittel und ein gekörntes wasserlösliches Salz. Auch diese Mischung wird ohne Zugabe von Flüssigkeit auf einer Unterlage als Pulverschicht ausgebreitet und durch Erhitzen geschäumt.

Unter "wasserlöslichem" Salz werden insbesondere die wenig löslichen Salze, die im englischen Sprachgebrauch als "semi-soluble" bezeichnet werden, verstanden. Als solche wasserlöslichen Salze kommen insbesondere in Frage: Gips, Kalk und/oder pH-modifizierende Substanzen wie Magnesium-Oxid. Magnesium-Oxid hat die Vorteile, umweltfreundlich zu sein, wässrige Lösungen bei einem pH-Wert von ca. 10.5 zu puffern und dadurch praktisch alle Schwermetalle als Hydroxide zu fixieren.

Soll das Schaumglas zu einem sehr porösen Körper geätzt werden, können auch Alkalifluoride in die Glasmatrix eingebacken werden, und das Schaumglasgranulat danach mit Wasser behandelt werden. Die Fluoride bilden zusammen mit Wasser Flusssäure, die das Glas zerfrisst. Eine solche Behandlung kann aus umwelttechnischen



Gründen selbstverständlich nicht durch den Gebrauch im zu reinigenden Wasser vorgenommen werden. Mit Vorteil können bei der Schaumglasherstellung schwerlösliche Erdalkalifluoride zugesetzt werden, die sich beim Brennprozess zu den gewünschten leicht-löslichen Alkalifluoriden umsetzen.

5

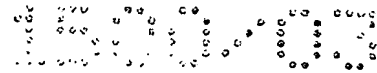
In der Glasmatrix können ferner Aluminiumpulver und/oder Magnesiumpulver vorliegen. Mit diesen Metallen werden elektrochemische Lokalelemente gebildet, dank denen sich das Eisen unter Rostbildung auflöst.

- 10 Das spezifische Gewicht des mit Wasser gefüllten Schüttguts wird vorteilhaft eingestellt auf $1000 \pm 200 \text{ kg/m}^3$. Dies ergibt ein schwebendes oder nahezu schwebendes Schüttgut für die Wasserreinigung. Ein solches kann leicht rückgespült werden. Das Gewicht des Schaumglases bzw. der Auftrieb des Schaumglasgranulats kann eingestellt werden durch das Porenvolumen der nicht aufgebrochenen Poren. Dies sind in erster Linie die
- 15 Mikroporen in den Porenwandungen der Makroporen. Andererseits kann das Gewicht eingestellt werden durch den Anteil an Aktivsubstanzen. Es hat sich beispielsweise gezeigt, dass bei einer zweckmässigen Schäummittelzugabe 80% der Schaumglas-Granulatkörner mit einem Eisengehalt bis 2% und auf dem Wasser schwimmen, während bei einem Eisengehalt ab 8% die Granulatkörner zu 80% im Wasser versinken.

20

Sind im Schaumglas durch Auflösung von wasserlöslichen Zuschlagstoffen aufschliessbare (Mikro- oder Makro-) Poren vorhanden, so kann vorteilhaft das spezifische Gewicht des mit Wasser gefüllten Schüttguts bei etwa 1000 kg/m^3 vor der Auflösung der wasserlöslichen Salze und bei über 1000 kg/m^3 nach Auflösung der

25 wasserlöslichen Salze eingestellt werden. Dies bewirkt eine automatische Trennung des verbrauchten Schüttguts vom frischeren aufgrund der Schwerkraft, bzw. der Schwebhöhe des Granulats im zu reinigenden Wasser.



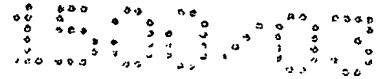
Für ein Schüttgut für die Wasserreinigung, das im Wasser schwebt, ist ein Eisenanteil von 3 bis 6 Gewichtsprozent des Trockengewichts im Granulat zweckmässig.

Bei einem Eisenanteil von über 6 Gewichtsprozent des Trockengewichts ergibt sich eine optimale Porengrösse von ca. 3 mm. Zudem ist das Granulat magnetisch beeinflussbar. Dies kann dazu genutzt werden, um mit einem Magneten Feinteile des Schaumglases aus einer Suspension mit anderen Schmutzstoffen abzutrennen. Dieser Vorteil kann auch dann genutzt werden, wenn das im Schaumglas enthaltene Eisen nicht zur Schadstoffbehandlung von Wasser eingesetzt wird.

10

Mit Eisen dotiertes Schaumglasgranulat eignet sich auch zur Entfernung feinsten paramagnetischer Teilchen aus wässrigen Suspensionen. Anwendungsgebiete dafür bestehen beispielsweise in der Aufbereitung von Eisenerzen, aber auch im Abwasserbereich (Stahlwerke etc.), und in der Abscheidung feinsten eisenoxidhaltiger Schlämme. Solche Schlämme fallen an, wenn zwecks Adsorption von Schadstoffen Eisenpulver im Abwasser dispergiert wurde. Um diesen Schlamm anschliessend (vorteilhaft ohne Flockungsmittel oder eine aufwändige mechanische Filtration) wieder aus dem Abwasserstrom zu entfernen, bietet sich eine Magnetscheidung in einer Filterschüttung mit dem erfindungsgemässen, mit Eisen dotierten Schüttgut an. Um das Magnetfeld möglichst "nahe" an die Suspension heranzubringen, wird die magnetisierbare Schüttung, welche von der Suspension durchströmt wird, zwischen Magnetpolen angeordnet. An die, im Schaumglas vorhandenen Eisenteilchen (z.B. Stahlspäne) werden sodann die in der Suspension vorliegenden paramagnetischen Teilchen magnetisch gebunden. Periodisch wird das Magnetfeld abgeschaltet und das an den in die Glasmatrix eingelagerten magnetisierten Eisenpartikel) abgeschiedene Gut ausgespült. Zur Ausbildung hoher Magnetfeldgradienten werden "spitze" Oberflächen bzw. Kanten an den Eisenteilen der Schüttung bevorzugt. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht daher die Einlagerung aus magnetisierbaren,

25

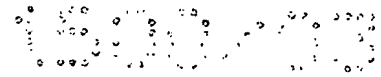


jedoch rostfreien Eisenspänen (z.B. 0.5-5mm) im Schaumglas. Das erfindungsgemässe Schüttgut weist dabei neben der Magnetisierbarkeit die Vorteile einer sehr guten Perkolierbarkeit und einer grossen aktiven Oberfläche auf.

- 5 Das erfindungsgemässe Schüttgut für die Wasserreinigung kann auch als feinkörniges Pulver im Abwasserstrom dispergiert werden und, sofern es Eisen enthält, anschliessend mittels Magneten aus diesem entfernt werden.

- Das erfindungsgemässe Schüttgut für die Wasserreinigung kann zur Abwasserreinigung
10 in einer mehrstufigen Kläranlage, insbesondere in der letzten Stufe eingesetzt werden. Diese Stufe besteht bei modernen Anlagen aus einem Sandfilter, der periodisch rückgespült oder kontinuierlich im Kreislauf regeneriert wird. Das erfindungsgemässe Schüttgut für die Wasserreinigung ersetzt dieses rein mechanische Filtermedium als aktives Filtermedium. Es bindet dank seinem Eisenanteil allfällig noch vorhandene
15 Phosphatreste und Schwermetalle. Die grosse Oberfläche, die hohe mechanische Festigkeit und das geringe spezifische Gewicht verleihen dem Schüttgut eine ausgesprochene Eignung für den Einsatz in einer solchen Filterstufe. Ein Teil des Schüttguts für die Wasserreinigung kann kontinuierlich abgezogen und durch frisches bzw. regeneriertes Schüttgut ersetzt werden. Das abgezogene Schüttgut wird chemisch
20 oder vorzugsweise thermisch regeneriert.

- Das erfindungsgemässe Schüttgut für die Wasserreinigung kann auch in der Trinkwasseraufbereitung eingesetzt werden, um Schadstoffe wie Arsen, Antimon, Quecksilber, Selen, Chromat, Phosphat, Nitrat, Organochlorverbindungen (wie CKW,
25 Pestizide) zu binden. Einige endokrine Schadstoffe und organische Komplexbildner werden dank der Gegenwart von Fe^0 mit einem solchen Filter gebunden oder zerstört.



Das Schüttgut für die Wasserreinigung kann auch zur Regenwasseraufbereitung verwendet werden. Dabei wird beispielsweise an die Aufbereitung von Regenwasser gedacht, das von metallisch gedeckten Dächern rinnt. Aus diesem kann insbesondere Kupfer, Blei, Zinn, Zink ausgeschieden werden, bevor es versickert oder einer

5 Kanalisation zugeleitet wird.

Fe^0 ist unabhängig von der Einbindung des Eisens in ein Trägermaterial zur Bindung oder Zerstörung von endokrinen Schadstoffen verwendbar.

10 Kurzbeschreibung der Figuren:

Fig. 1 zeigt eine Vergrößerung eines Schnittes durch ein geschlossenporiges Schaumglas mit einer darin eingelagerten Eisenpartikel.

Fig. 2 zeigt eine Tabelle mit dem Verlauf der Schadstoffkonzentration in einem über Kopf Eluat nach der Schweizerischen "Technischen Verordnung über Abfälle" (TVA), Anhang 1.

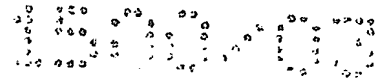
15

Fig.3 zeigt eine schematische Darstellung von zwei Granulatkörnern mit Innenflächen von aufgebrochenen Makroporen an deren Oberfläche.

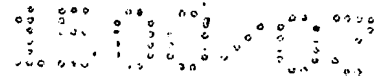
Das in Figur 1 dargestellte Schaumglas 11 ist ein Schaumglas, das durch Erhitzen eines Pulvergemisches auf ca. 700 bis 900 Grad erhalten wurde. Bei diesen Temperaturen bildet das mineralische Schäumungsmittel Gas, das im inzwischen verflüssigten Glas in Form von Blasen 13, 15 gefangen bleibt. Die Blasengrösse entspricht der Gasmenge, die an gleicher Stelle entwickelt wurde, wobei bei grösseren Schichtdicken aufgrund der Druckverhältnisse tiefer unten gelegene Blasen im Durchschnitt etwas kleiner als höher

20

25 oben gelegene Blasen sind. Das geschäumte Glas härtet durch Auskühlen aus, wobei die Blasen als hermetisch geschlossene Poren in einem druckfesten Schaumkörper bleiben.



- Mit 13 sind Makroporen bezeichnet, deren Durchmesser etwa zwischen 1/10 bis 5 mm misst. Diese Makroporen bilden das Hauptvolumen des Schaumglaskörpers. Zwischen den Makroporen sind Wandungen 12 aus Schaumglas 11 vorhanden. Diese Wandungen 12 enthalten Mikroporen von der Grössenordnung im Zehner-Mikrometerbereich. In diesen Wandungen 12 sind auch Aktivsubstanzen eingelagert, die im Verlaufe des Backens des Schaumglases vom Schaumglas eingeschlossen werden. Im Beispiel von Figur 1 ist, durch einen weissen Kreis hervorgehoben, eine Eisenpartikel 17 zu sehen. Diese ist sehr feinkörnig (ca. 30 μm). Sie ist in einem Schaumglas-Granulat Korn gefangen, dessen Korndurchmesser etwa 3 mm ist. Das Korn hat ein spezifisches Gewicht von 1100 kg/m³. Dieses Gewicht ergibt sich dank dem hohen spezifischen Gewicht des Eisens einerseits und dem Auftrieb durch die Mikroporen andererseits. Das spezifische Gewicht des Korns ist durch Einstellen der Anzahl von Mikroporen und des Eisenanteils im Schaumglas steuerbar.
- Die Eisenpartikel 17 stösst bei beiden dargestellten Makroporen an den Innenraum an. Wasser, das der Porenoberfläche 19 der Makropore entlang strömt, kommt in Kontakt mit dem Eisen. Im Wasser vorliegende Schadstoffe werden bei diesem Kontakt gebunden oder zerstört. Einige mögliche Wirkmechanismen sind oben beschrieben.
- Figur 2 zeigt die Resultate zweier Versuchsreihen zur Entfernung von Kupfer bzw. Zink aus stark verdünnten wässrigen Lösungen. Vorgelegt wurde ein Schaumglas, das mit 4% Eisenpulver dotiert war. 20g dieses Schaumglases wurden auf 6 mm Korngrösse granuliert und mit 160 ml Schwermetall-Lösungen "über Kopf" geschüttelt. Die schwermetallhaltigen Lösungen enthielten jeweils 10 mg/L Kupfer respektive Zink. Periodisch wurden Proben von der Lösung gezogen und auf den Schwermetallgehalt analysiert. In Figur 2 ist deutlich zu sehen, wie die Schwermetallgehalte in den Lösungen innert kurzer Zeit sehr stark abgenommen haben. Nach weniger als einer Stunde Behandlungsdauer hatten die gereinigten Lösungen bereits Trinkwasserqualität.

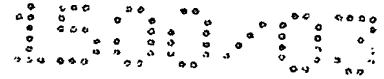


Das in Figur 3 schematisch dargestellte Schaumglasgranulat 21 ist kleiner gebrochen, als der Durchmesser einer durchschnittlichen Makropore. Daher sind im Granulat lediglich die Mikroporen nicht aufgebrochen. Dadurch ist die Oberfläche des Korns sehr gross.

- 5 Dennoch hat es ein niedriges spezifisches Gewicht. Auf den Oberflächen verteilt sind Eisenkörner 17 als Kreise dargestellt. Dank dem gegenseitigen Abstand der Eisenkörner voneinander besteht keine Gefahr, dass in einer Schüttung die Durchflussöffnungen für das Wasser in folge von Ablagerungen an den Eisenteilen verstopft würden. Dies garantiert eine praktisch gleichbleibende Wirksamkeit des Schüttgutes über die gesamte
- 10 Lebensdauer.

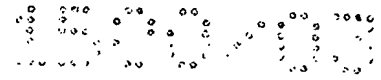
- Im einen Korn ist zudem ein Einschluss eines wasserlöslichen Korns 27 dargestellt. Bei dem dargestellten Korn besteht kein Bedarf, eine noch nicht aufgebrochene Pore zu erschliessen. Dennoch ist ein wasserlösliches Korn eingeschlossen in der Glasmatrix der
- 15 Wandung. Das wasserlösliche Korn ist Magnesium-Oxid und wirkt wasserreinigend. Ähnlich sehen auch Einschlüsse aus Aktivkohle oder von wasserlöslichen Salzen aus, die zur verzögerten Erschliessung von geschlossenen Poren der Pulvermischung aus Glasmehl und Schäumungsmittel zugefügt wurden.

- 20 Geschlossenporiges oder offenporiges Schaumglas ist, so kann zusammengefasst werden, als Trägermaterial für eine darin eingeschlossene Aktivsubstanz wie z.B. Eisenstaub, Eisenspäne, Aktivkohle oder Magnesium-Oxid eingesetzt und zu einem Granulat gebrochen. Das Granulat aus geschlossenporigem Schaumglas ist druckfest, leicht und besitzt eine grosse, rasch wirksame Oberfläche aus konkaven Porenoberflächen
- 25 aufgebrochener Poren. Die Porengrösse und das spezifische Gewicht des Granulat sind einstellbar. Die Produktion des Granulates kann grosstechnisch und wirtschaftliche aus rezyklierten Glasabfällen durchgeführt werden. Das Granulat kann als Schüttgut für die Wasserreinigung eingesetzt werden. Die Einsatzgebiete sind beispielsweise



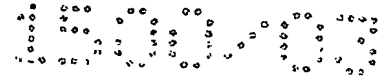
Trinkwasseraufbereitung aus Grundwasser, kontaminiertem Quellwasser oder aus Oberflächenwasser, die Abwasserbehandlung, insbesondere als letzte Stufe mit Filtereigenschaften und zur Bindung von Schwermetallen und Phosphaten. Weiter kann es zur Reinigung von Wasser aus Niederschlägen, insbesondere Dachwasser oder

- 5 Strassenwasser, verwendet werden. Das Granulat ist chemisch und thermisch regenerierbar. Das regenerierte Produkt kann zu neuem Schaumglas gebläht werden und danach als Baumaterial wie Betonzuschlagstoff oder Perimeterisolation, oder wieder als Schüttgut zur Wasserreinigung verwertet werden.

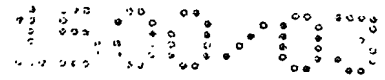


Patentansprüche

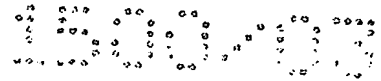
1. Schüttgut für die Wasserreinigung mit einem Granulat (21), welches Granulat (21) aus Schaumglas (11) gebrochen ist und dessen äussere Oberfläche im Wesentlichen durch mehrere konkave Teilbereiche von Porenoberflächen (19) aufgebrochener Schaumglasporen (13,15) gebildet ist, in welchem Schaumglas (11) eine Aktivsubstanz (17), welche mit im Wasser suspendierten oder gelösten Schadstoffen in Wechselwirkung treten kann, als Korn (17) in der Glasmatrix eingebettet ist.
2. Schüttgut nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Schaumglas (11) Makroporen (13) und in den Wandungen (12) zwischen den Makroporen (13) Mikroporen (15) aufweist, und das Granulat (21) geschlossene Mikroporen (15) aufweist.
3. Schüttgut nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Granulat (21) aus geschlossenporigem Schaumglas (11) gebrochen ist.
4. Schüttgut nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Schaumglas (11) durch Erhitzen hergestellt ist aus einer trockenen Pulverschicht einer Mischung enthaltend wenigstens Glasmehl, die gekörnte Aktivsubstanz (17,27) und ein unter Hitzeeinwirkung gasbildendes Schäumungsmittel.
5. Schüttgut nach einem der vorangehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch eine grösste Porengrösse des Schaumglases (11), welche wenigstens der Korngrösse des Schaumglas-Granulates (21) entspricht.



6. Schüttgut nach einem der vorangehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch einen wasserlöslichen Zuschlagstoff (27) in Form von im Schaumglas (11) eingebetteten Körnern (27).
7. Schüttgut für die Wasserreinigung gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Schaumglas (11) hergestellt ist aus einer Mischung enthaltend wenigstens Glasmehl, die gekörnte Aktivsubstanz (17) und ein unter Hitzeeinwirkung gasbildendes Schäumungsmittel und ein gekörnter wasserlöslicher Zuschlagstoff (27).
8. Schüttgut für die Wasserreinigung nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass Magnesium-Oxid oder Magnesium-Hydroxid als wasserlöslicher Zuschlagstoff (27) in der Glasmatrix des Schaumglases (11) eingebettet ist.
9. Schüttgut nach einem der Ansprüche 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Granulat (21) geschlossene Poren (13,15) aufweist, in deren Porenoberfläche (19) der wasserlösliche Zuschlagstoff (27) eingelagert ist.
10. Schüttgut nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Aktivsubstanz Eisenpartikel (17) vorliegen.
11. Schüttgut nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass Eisenpartikel (17) in Pulverform vorliegen.
12. Schüttgut nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass Eisenpartikel (17) als Späne vorliegen.



13. Schüttgut nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass Eisenpartikel (17) aus nicht rostendem Stahl vorliegen.
14. Schüttgut nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in der Glasmatrix als Aktivsubstanz Körner (27) von Aktivkohle vorliegen.
15. Schüttgut nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in der Glasmatrix als Aktivsubstanz Körner (27) von Zeolithen vorliegen.
16. Schüttgut nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich eine oder mehrere der folgenden Substanzen vorliegen:
Aluminiumpulver, Magnesiumpulver.
17. Schüttgut nach einem der vorangehenden Ansprüche in Verbindung mit Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass als wasserlöslicher Zuschlagstoff (27) eine Halogenverbindung, ein Oxid, Hydroxid, Sulfat, Carbonat oder ein Phosphat vorliegt, insbesondere ein solches von Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium oder Eisen.
18. Schüttgut für die Wasserreinigung nach einem der vorangehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch ein spezifisches Gewicht des mit Wasser gefüllten Schüttguts von $1000 \pm 200 \text{ kg/m}^3$.
19. Schüttgut für die Wasserreinigung nach einem der vorangehenden Ansprüche in Verbindung mit Anspruch 6, gekennzeichnet durch ein spezifisches Gewicht des mit Wasser gefüllten Schüttguts von höchstens 1000 kg/m^3 vor der Auflösung der wasserlöslichen Zuschlagstoffe und über 1000 kg/m^3 nach Auflösung der wasserlöslichen Zuschlagstoffe.



20. Schüttgut nach einem der vorangehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch einen metallischen Eisenanteil von 1 bis 6 Gewichtsprozent des Trockengewichts.
21. Schüttgut nach einem der vorangehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch einen metallischen Eisenanteil über 6 Gewichtsprozent des Trockengewichts.
22. Verwendung des Schüttguts gemäss einem der Ansprüche 1 bis 21 zur Abwasserreinigung in einer mehrstufigen industriellen oder kommunalen Kläranlage.
23. Verwendung gemäss Anspruch 22, bei der das Schüttgut in der letzten Stufe eingesetzt wird, um Schwebeteilchen auszufiltern und/oder gelöste Schadstoffe zu binden.
24. Verwendung des Schüttguts gemäss einem der Ansprüche 1 bis 21 zur Trinkwasseraufbereitung.
25. Verwendung des Schüttguts gemäss einem der Ansprüche 1 bis 21 zur Regenwasseraufbereitung.
26. Verwendung des Schüttguts gemäss einem der Ansprüche 1 bis 21 zur Aufbereitung von Strassenabwasser.
27. Verwendung von metallischem Eisen zur Zerstörung oder Bindung von endokrinen Schadstoffen im Abwasser oder Trinkwasser.

Zusammenfassung:

Offenporiges oder bevorzugt geschlossenporiges Schaumglas ist als Trägermaterial für darin eingeschlossene Aktivsubstanz wie z.B. Eisenpartikel (17), Aktivkohle oder
5 Magnesium-Oxid (27) eingesetzt und zu einem Granulat (21) gebrochen. Das Granulat (21) aus geschlossenporigem Schaumglas ist druckfest, leicht und besitzt eine grosse, rasch wirksame Oberfläche. Die Porengrösse und das spezifische Gewicht des Granulats (21) sind einstellbar. Die Produktion des Granulates kann grosstechnisch und wirtschaftliche aus rezyklierten Glasabfällen durchgeführt werden. Das Granulat wird
10 erfindungsgemäss als Schüttgut für die Wasserreinigung eingesetzt. Die Einsatzgebiete sind beispielsweise Trinkwasseraufbereitung aus Grundwasser, kontaminiertem Quellwasser oder aus Oberflächenwasser, die Abwasserbehandlung, insbesondere als letzte Stufe mit Filtereigenschaften und zur Bindung von Schwermetallen und Phosphaten. Weiter kann es zur Reinigung von Wasser aus Niederschlägen, insbesondere
15 Dachwasser oder Strassenwasser, verwendet werden. Das Granulat ist chemisch und thermisch regenerierbar. Das regenerierte Produkt kann zu neuem Schaumglas gebläht werden und dann als Baumaterial wie Betonzuschlagstoff oder Perimeterisolation, oder wieder als Schüttgut zur Wasserreinigung verwertet werden.

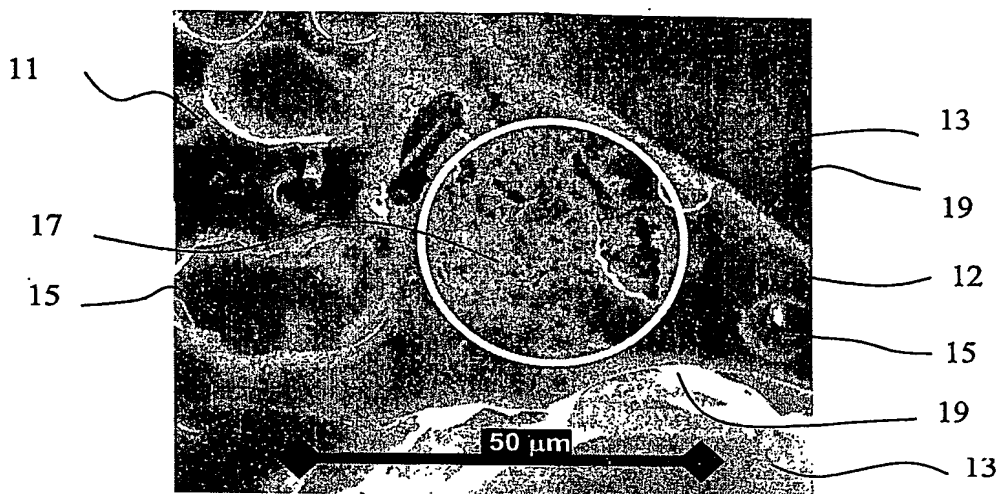


Fig. 1

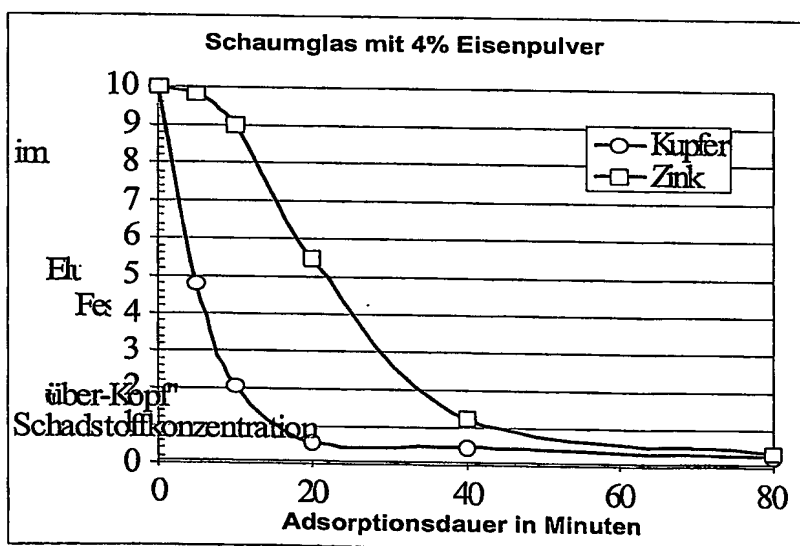


Fig. 2

1370-9290

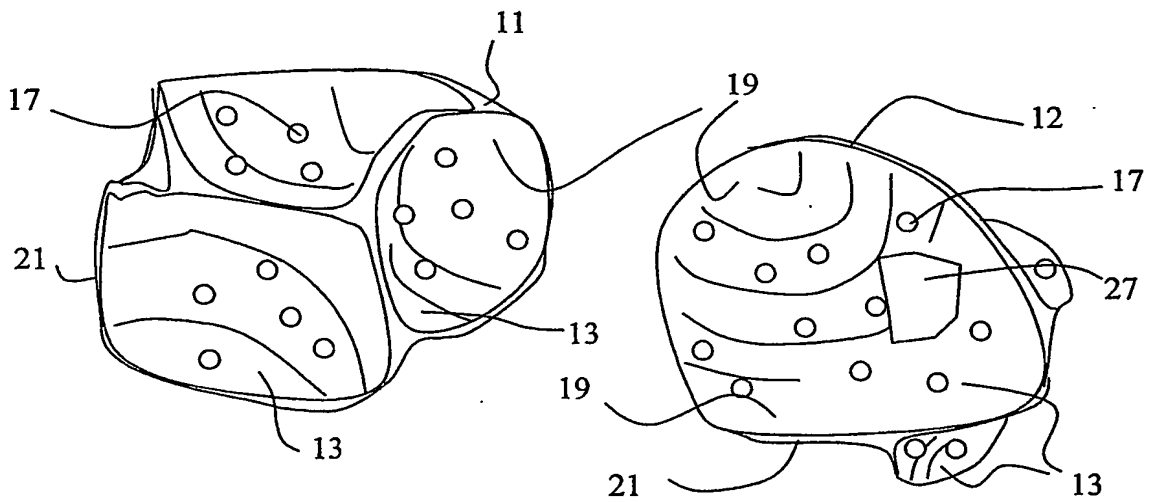


Fig. 3

PCT/CH2004/000377



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.